

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62149116
PUBLICATION DATE : 03-07-87

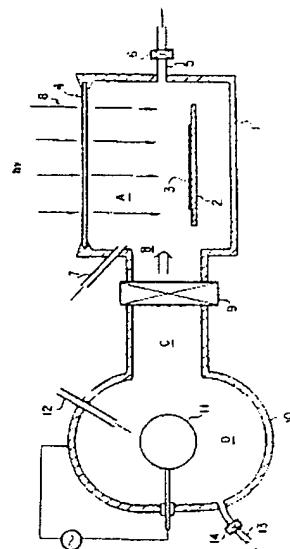
APPLICATION DATE : 24-12-85
APPLICATION NUMBER : 60289184

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : HIRAI YUTAKA;

INT.CL. : H01L 21/205 C23C 16/30 C23C 16/48
G02B 1/02 G02B 6/12 H01L 31/04 //
G03G 5/08

TITLE : MANUFACTURE OF THIN-FILM
LAYERED SUPERLATTICE
STRUCTURE



ABSTRACT : PURPOSE: To produce a thin-film superlattice structure having high performance in stable and efficient manner, by mixing and dispersing a film forming material excited by glow discharge or the like in another material activated by light, under application of light.

CONSTITUTION: After an active species producing chamber A and an exciting species production chamber D are evacuated, Si_2HD_6 and C_3H_6 are introduced into the active species producing chamber A and into the exciting species producing chamber D, respectively, through material gas supply tubes 7 and 12. Microwave discharge is caused by a discharge causing device 11 so that carbon exciting species are produced in the chamber D. High-energy light 8 is applied through a light transmitting plate 4 so that Si-H active species are produced in the chamber A. A gate valve 9 is then opened to allow the C exciting species to enter into the chamber A and to be dispersed therein. Photochemical reaction is thereby caused and an amorphous SiC:H film is deposited on a substrate 3. According to this method, since the surface of the substrate is not shocked by ions or the like during the process, uniform films without any disorder or defect on the surface can be produced stably and efficiently.

COPYRIGHT: (C) JPO

THIS PAGE IS BLANK (USPTO)

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-149116

⑫ Int.CI.1	識別記号	序内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)7月3日
H 01 L 21/205		7739-5F	
C 23 C 16/30		6554-4K	
	16/48	6554-4K	
G 02 B 1/02		8106-2H	
	6/12	8507-2H	
H 01 L 31/04		B-6851-5F	
⑭ G 03 G 5/08	105	7381-2H	審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 薄膜積層超格子構造物の製造方法

⑯ 特願 昭60-289184

⑰ 出願 昭60(1985)12月24日

明 告 津 田 尚 德 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 明 告 佐 野 政 史 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 明 告 高 須 克 二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 明 告 平 井 裕 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 代 理 人 弁理士 萩上 豊規

明細書の抄録(内容に変更なし)

明細書

1. 発明の名称

薄膜積層超格子構造物の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 一項またはそれ以上の材料を、放電生起により発起・分解して発起種化し、他の一種又はそれ以上の材料を高エネルギー光にさらして光化学反応により分解して活性種化し、該活性種中に前記発起種を混入、分散せしめ、両者を高エネルギー光にさらして光化学反応せしめて基体上に膜堆積せしめることを特徴とする薄膜積層超格子構造物の製造方法。
- 基体上への膜堆積操作を繰返し行うことを特徴とする、特許請求の範囲第(I)項記載の薄膜積層超格子構造物の製造方法。
- 発起種化用材料及び活性種化材料を適宜選択して組せることを特徴とする特許請求の範囲第(I)項または(I)項記載の薄膜積層超格子構造物の製造方法。
- 一項またはそれ以上の材料を、放電生起に

より発起・分解して発起種化し、他の一種又はそれ以上の材料を高エネルギー光にさらして光化学反応により分解して活性種化し、該活性種中に前記発起種を混入、分散せしめ、両者を高エネルギー光にさらして光化学反応せしめて基体上に膜堆積せしめ、ついで適宜材料を選択して、高エネルギー光にさらして光化学反応により分解し、上記堆積膜と表面反応せしめてその上に更に膜堆積せしめ、更に適宜材料を選択して、上記の発起種と活性種を生成して両者を光化学反応せしめる工程を実施して、更にまた膜堆積せしめることを特徴とする薄膜積層超格子構造物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明は、薄膜積層構造物、特にには複数膜を積層してなる超格子構造物を製造する方法に関する。

〔従来技術の説明〕

特開昭62-149116 (2)

超格子構造 (supertattice structure) は、他の超構造、規則格子構造とも呼称され、多くの規則合金、金属性化合物、金属酸化物、炭化物、窒化物、あるいは岩物や岩石晶に見い出されているところのものであるが、この物質のしくみを利用して自然界に存在する物質を高純度化或いは単結晶化して高性能電子の開発が従来行われていた。

最近は、この構造を超えて望ましい特性的新たな物質を人工的に作り出す方向に研究が行われ、異なる物質を規則的に積み重ねていねゆる人工結晶の設計、作成が試みられており、そうして得られる結晶即ち積層物が、高いキャリヤー活動度また高い発光効率を有する等優れた特性を有することから、エレクトロニクス電子、半導体レーザーなどの光電子界としての利用が期待され、注目を集めている。

そして、前述のいわゆる人工結晶即ち積層物の作成法としては、異なる結晶材料を、層間にセラミック (CVD)、気相など焼き (LPE)、

密着しており、熱抵抗を低減して、しかもオーバーフリーの反応で行なうことができ、上述の問題が大幅に改善され得る余地があるとして注目されているところではあるが、この光CVD法によつては、原料ガスを光化学反応あるいは熱反応を介して分解するため、原料ガスがその光吸収率について、採用する光の波長領域で十分大きいものでなければならぬという制約のあることの他、その光のエネルギーパワーが原料ガスを励起させる以上のものでなければならぬ等別の制約条件があり、光CVD法の下で所望の多層膜積層超格子構造物を定常的に安定して製造するには未だ間のある状況である。

〔発明の目的〕

本発明は、上述の光CVD法における各種的条件の問題を克服して、半導体ダイバイス、光起電力電子、画像入力ライセンサー、撮像ダイバイス、電子写真感光ダイバイス、その他各種のエレクトロニクス電子、光学素子等に使用できる均一にして均質な高性能を多層膜積層超格

分子膜エピタキシー (MBE)、有機金属化学気相成長 (OMVCD) 等の技術を利用して積層する方法が報告されており、また最近では、原子層エピタキシー (ALD) 技術を利用する方法が報告されている。

ところで、アモルファス材料からの積層超格子構造物の製造については、グロー放電法、スピノタリング法等が用いられるところ、各層間の格子窓条件が緩和でき、構造設計や製造条件についてかなりの自由度があるといふ利点はあるものの、積層操作中、基板表面に堆積する物質がイオン或いはプラズマ等の高エネルギー粒子の衝突界の影響を受け易く、その場合、形成される膜表面に乱れが生じたり、堆積膜内孔欠陥が生じたりしてしまい、製造する積層超格子構造物について均一な電気的、光学的特性および品質の安定性の確保が難しいといった問題のあるのが実情である。こうした点から、これらの問題を解決する手段として、光エネルギーを利用して利用する積層構造物の製造方法が最も適切

超格子構造物を、光CVD法により定常的に安定して製造することを可能ならしめたものであつて、その目的は、前記の、均一にして均質な高性能多層膜積層超格子構造物を、光CVD法により基盤条件下で定常的に安定して且つ効率的に製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、二種以上の所定の材料の一種又はそれ以上をプラズマにより励起活性化し、残りの材料と、イオン或いはプラズマ等の高エネルギー粒子の衝突等の生じしない条件下で光化学反応せしめて前記の均一にして均質な高性能多層膜積層超格子構造物を、定常的に安定して且つ効率的に製造する方法を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明は、上述の目的を達成するものであつて、本発明の、半導体ダイバイス、光起電力電子、画像入力ライセンサー、撮像ダイバイス、電子写真感光ダイバイス、その他各種のエレクトロニクス電子、光学素子等に使用できる均一にして均質な高性能を多層膜積層超格

特開昭62-149116 (3)

して均質な高性能多薄膜層構造物を製造する方法は、

- (1) 一種又はそれ以上の成膜用材料をグロー放電、マイクロ波放電、電子線あるいはイオン衝撃にさらして励起活性化し、
- (2) 別の一種又はそれ以上の成膜用材料をエネルギーにさらして活性化し、
- (3) (1)の工程で得られた活性種を、(2)の工程で作成した活性種中に高エネルギーの照射下で混入分散せしめて、両者を反応させしめるか又はノズル及び基体表面上で表面反応させしめて基体上に膜堆積せしめ、更に、必要により、
- (4) 前述と同じか又は別の成膜用材料について、(1)乃至(3)の工程を実施して、他の工程で形成された基体上の堆積膜上に所要の物質を堆積せしめるか、又は、
- (5) 前述を同じか又は別の成膜用材料をエネルギーにさらして活性化し、他の工程で形成された基体上の堆積膜と高エネルギーの照射下で表面反応せしめて所要の物質を得る。

る構成であり、工程域(1)は、基中の原料ガスの励起活性手段を有し、原料ガス導入手段と堆積手段を備えている。工程域(2)は、上部に上方から照射される高エネルギー光の域内への透光手段を備え、基中の下部に基体載置手段を有し、そして原料ガス導入手段と排気手段を備えている。そして工程域(1)と工程域(2)は、開閉自在のバルブ手段を介して連通している。

工程域(1)中に備える原料ガスの励起活性手段は、グロー放電、マイクロ波放電、電子線照射、イオン衝撃発生等の公知の手段とすることができる。工程域(2)中に照射する高エネルギー光としては、例えば、水銀ランプ、キセノンランプ、炭酸ガスレーザー、アルゴンイオニンレーザー、電離レーザー、エキシマレーザー等を発生源として発生せしめられる高エネルギー光が使用される。

工程域(1)における原料ガスの励起活性化操作は、非加熱条件下で行うのが通常であるが、加熱条件下で行うこともできる。また、工程域(2)にお

いても同様である。

更にまた、必要により、

(1)前述と同じか又は別の成膜用材料について、(1)乃至(3)の工程を実施するか、又は、他の工程を実施するかして更にまた膜堆積せしめる、ことを特徴とするものである。

上記本発明の方法の内容は、下記のように概要的に説明することができる。

工程域(1) → 励起活性化 → 工程域(2)

成膜用材料	(1) 成膜用材料の活性化
の励起活性化	(2) 励起種と活性種との反応
	(3) 基体上への膜堆積

本発明の方法における成膜用材料は、ガス状態にされたもの(以下、これを「原料ガス」という。)が使用される。そして、これらの原料ガスは、諸々の供給源から選択して工程域(1)、(2)に導入するが、二種又はそれ以上の種類の原料ガスを使用する場合、それらは別々にあるいは組合せ混ぜて導入する。

工程域(1)及び(2)は、其の着目される操作に因

れる、原料ガスの活性化、活性種と活性種との反応および基体上への膜堆積の操作を、非加熱条件下で行うのが通常であるが、加熱条件下で行うこともできる。後者の場合、その温度は繰り返までの温度とするのが一般的である。

なお前記基体は、板状、ベルト状等任意の形状であることができ、その材質は、導電性のものであつても差はない電気絶縁性のものであつてもよい。そして、基体の温度は、成膜前に必ずしも加熱しておくことを要しないが、使用する原料ガスの種類、成膜条件等によつては加熱しておくことが必要な場合もあり、その場合基体は適宜の加熱手段により加熱されるが、一般的にはその温度範囲は、30度至50度である。

工程域(1)で作成された励起種の工程域(2)への導入は、工程域(1)中の活性種中に該励起種のガス正で自然流入するように行われる。したがつて、工程域(1)は、その内ガス用を、原料ガスを圧入して工程域(2)の内圧より常に高く保つて、該原料ガスの励起活性化を行う。その場合具体的

特開昭62-149116 (4)

には、例えば工程成(1)の内ガス圧を 2×10^{-1} Torr とし、工程成(2)の内ガス圧を 6×10^{-2} Torr というようとする。

かくする本発明の方法により、所望の薄膜積層構造物を製造するに当つては、本発明の方法は例えは次のようにして行われる。即ち、前述のオリフィス手段を閉にして、工程成(1)中の残存気体(空気を含めて)を排気手段により脱気し、そこに原料ガスを導入して圧力状態におき、そうしたところで前述の励起種化手段を作動させて該原料ガスに放電等してそれを励起種化せしめ、他方、工程成(2)中の残存気体(空気を含めて)を排気手段により脱気し、そこに原料ガスを導入し、それと同時に併行的にそこに高エネルギー光を照射し該原料ガスを活性種化せしめる。しかる後、前述オリフィス手段を開にして前記励起種を前記活性種中に自然流入せしめ、ついで前記オリフィスを開にして、両者を照射したエネルギー光により反応せしめ基体上に膜堆積せしむる。これに重ね膜堆積せしむる所が本発明の方法による特徴である。

以下、本発明の方法を、図示の装置を用いて実施した場合を例にとって詳細に説明する。なお、本発明の方法は、該実施例により制限されるものではない。

第1図に示す装置は、本発明の方法を実施するに至適な1例の装置の断面略図である。図中、1は、原料ガスの活性種化器であり、原料ガスの活性種化室Aを有する。2は、活性種化室Aの底部に設置された基体保持ステージであり、表面に基体3が設置される。4は、活性種化器の上壁を切欠し、その切欠空間に埋設され内部を密封して、その上部の高エネルギー光発生手段(図示せず)から発生される高エネルギー光8を透光して活性種化室A内に照射する透光板である。5は、バルブ手段6を備えていて、一端は活性種化室A内に開口し、他端は真空度(図示せず)に連通する排気管である。7は、ノズルであることもできる、活性種化用原料ガス導入管であり、活性種化室A内に開口し、他端は原料ガス供給源(図示せず)に連通する。

では、他の原料ガスを上述と同様に操作処理することにより行う。

上述の内容の本発明の方法は、従来の光CVD法によつてでは製造することのできなかつた各種の薄膜積層超格子構造物の製造を可能にするものであり、本発明の方法によれば、半導体ダイバイス、光起電力電子、画像入力ライセンサー、撮像ディバイス、電子写真感光ダイバイス、その他各種のエレクトロニクス素子、光学素等に好適に使用することができる。特に界面特性に優れ、他の物性も至適なものであり、そして優れた品質の、各種の薄膜積層超格子構造物を製造することができる。

なお、本発明の方法においては、基体を、予め調製してある光CVD膜のものにしておき、そこで、上述の励起種化手段により励起種化したドーピング材料(例えは、P、B、Al、Ga等)を導入して光化学反応により前記光CVD膜上に活性種化し所望の薄膜積層物を用いることを勿論可能である。

連通している。即ち、励起種化器1の作成された原料ガスの励起種の、活性種化室Aへの流入口である。11は、励起種化器1の励起種化室Aの極長部であり且つ前記励起種の流路であり、ゲートバルブ9を介して先端部Bに連通している。12は、励起種化用原料ガス導入管であり、励起種化室A内に開口し、他端は原料ガス供給源(図示せず)に連通している。13は、バルブ手段14を備えていて、一端は励起種化室A内に開口し、他端は排気装置(図示せず)に連通する排気管である。15は、励起種化用原料ガスを励起種化せしめる放電生起器である。

本発明の方法を実施するに当つての上記装置の操作は次のようにして行われる。即ち、ゲートバルブ9を開にしておき、基体3を、基体保持ステージ2上に載置した後、真空度(図示せず)を作成して排気管15を介して活性種化室A内の気体を排気し、バルブ6を開にする。また、排気装置(図示せず)を作動して排気管15を介して励起種化室A内の気体を排気し、バ-

特開昭62-149116 (5)

グロを潤すにする。そうしたところで、活性種化用原料ガスを、原料ガス供給管7より活性種化室A内に導入する。また、励起種化用原料ガスを原料ガス供給管12より励起種化室C内に導入する。その際、励起種化室C内のガス圧を、活性種化室A内のガス圧よりも高く維持する。ついで、放電生起器10を作動させて放電を生起し、励起種化室C内の原料ガスを分解して励起種化させしめる。また、活性種化室Aには、高エネルギー光を透過板4を介して照射し、就中の原料ガスを充分分解させしめて活性種化する。かくしたところで高エネルギー光の照射を続けながらゲートバルブ11を開き励起種を活性種化室A内に導入して活性種中に混入、分散せしめ、滴着を高エネルギー光による気相反応および又は基体上の表面反応に付し、基体上の薄膜を堆積せしめる。ついでゲートバルブ11を閉じし、活性種化室Cにのみ活性種化用原料ガスを導入し、高エネルギー光を照射して基体上の堆積膜表面を高エネルギー光が及ぶる表面反応をもたらす。

以上より要は、(i)を操作して、それそれ 6×10^{-4} Torr, 2×10^{-3} Torrを調節した。ついで、放電生起器10を作動してマイクロ放電(400W)を起して、励起種化室C内に系励起種を発生させた。

他方、活性種化室A内には、低圧水銀灯の高エネルギー光を透過板4を介して照射してSI-H系活性種を発生させた。

そこでゲートバルブ11を開いてC系励起種を混入分散せしめ、光化学反応を生起させて基体上に所定厚みの膜を堆積せしめた。その堆積膜はSi-SiO₂H系のものであつた。この際の膜厚は40 Åであつた。

(i) Si-SiO₂H膜の構造

ゲートバルブ11を開き、原料ガス供給管7からSi₂H₆を、5000CMの流量で活性種化室A内に導入し、前述の高エネルギー光を照射して活性種化し、(i)で形成された膜上に40 Åの膜厚の堆積膜を堆積せしめた。

(ii) 上記(i)、(i)の操作成手順を交互に50周期

しめて、その上に更なる薄膜を堆積せしめる。このところは、バルブ操作、ガス流量調節が手作業では複雑でありしたがつて困難であるため、コンピューターによるシーケンシャルコントロールを行うようにするのが宜ましい。

以下、本発明の内容を実施例により更に説明するが、本発明は該実施例により何ら制限されるものではない。

実施例

(i) Si-SiO₂H膜の基体上堆積
活性種化室A及び励起種化室Cの圧力を排気して 6×10^{-4} Torr以下にした後、原料ガス供給管7からSi₂H₆を5000CMの流量で、活性種化室A内に導入し、原料ガス供給管12からの出力を300Wの流量で励起種化室C内に導入した。即ち、
C室とA室に内にガスを、ゲート11、ゲート1

を遮して活性種を形成せしめた。

(ii) 上記(i)で得られた活性種の上に抵抗熱蒸着法によつて5000Å厚のAl₂O₃薄膜、8000Å厚のAl膜を順次形成せしめた。

かくして得られたものに、電圧を印加して発光特性を調べたところ、従来のものに比べて高輝度で安定した発光特性を示した。このことから、上記で得られたものは、均一にして均質であり、優れた特性、とりわけ卓越した界面特性を有する薄膜堆積層格子構造物であることがわかる。

(発明の効果の概略)

以上説明したように、本発明の方法は、励起種化工程と活性種化工程とを別々に実施して、生成した励起種と活性種とを光化学反応せしめて成膜せしめるようにしたことにより、工程操作中基体表面がイオン等の衝撃を受けることがなく、従来の光CVD法では得ることのできなかつた複雑膜構造物であつて所望の起格子構造のものを効率的に得ることができる。

特開昭62-149116 (6)

4. 前面の簡単な説明

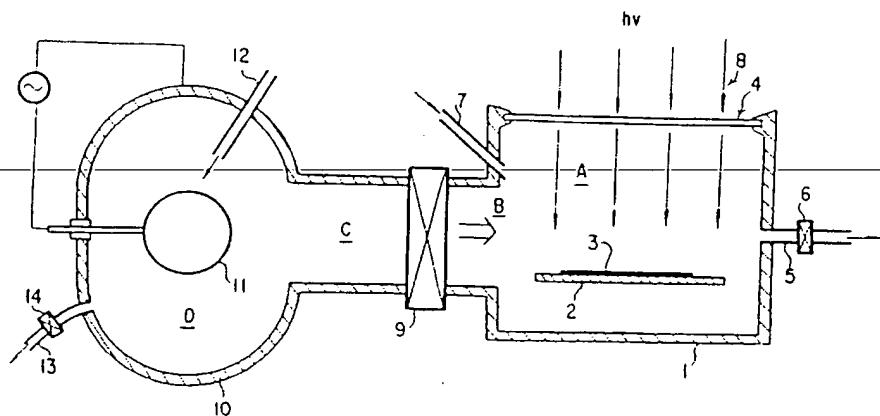
第1図は、本発明の方法を実施するの所を通る1例の装置断面略図である。

1…活性種化器、2…基体保持テープ、3…基体、4…透光板、5…排気管、6…バルブ、7…原料ガス供給管、8…高エネルギー光束、9…ゲートバルブ、10…励起種化器、11…放電生起器、12…原料ガス供給管、13…排気管、14…センサ、A…活性種化室、B…励起種化室
C…通路部、D…活性種化室、E…励起種化室

特許出願人 東芝メカ株式会社

代理人 久井洋一郎 七 肇

第 1 図



特開昭62-149116 (7)

手 紙 摘 正 書 (方 式)

昭和 61 年 3 月 4 日

特許庁長官 字 寶 通 告 段

1. 事件の表示

昭和 60 年 特許願第 289154 号

2. 発明の名称

導摸積層電子構造物の製造方法

3. 摘正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号

名 称 (100) モヤノイ 株式会社

4. 代理人

住 所 東京都千代田区麹町 3 丁目 12 番地 6

麹町グリーンビル

電話 (261) 9636

氏 名 井理士 (9114) 萩上 雅規

5. 摘正命令の日付

自 1987 年 3 月 4 日

6. 摘正の対象

明細書

7. 摘正の内容

発明の最初の発明と多段構造の
導摸積層電子構造物の内構造を申
立てた。

(61-2-4)
2000-03-04

THIS PAGE BLANK (USPTO)